

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-78513

⑬ Int.Cl.⁴
H 01 G 9/00識別記号
A-7924-5E

⑭ 公開 昭和63年(1988)4月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 5 頁)

⑮ 発明の名称 電気二重層コンデンサ

⑯ 特願 昭61-222036

⑰ 出願 昭61(1986)9月22日

⑮ 発明者 森 本 剛	神奈川県横浜市港南区日限山3-20-25
⑮ 発明者 平塚 和也	神奈川県横浜市戸塚区弥生台72-7
⑮ 発明者 真田 恒宏	神奈川県横浜市緑区中山町58-1
⑮ 発明者 有賀 広志	神奈川県横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1
⑯ 出願人 旭硝子株式会社	東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
⑯ 出願人 エルナー株式会社	神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号
⑰ 代理人 弁理士 梅村 繁郎	外1名

明細書

1. 発明の名称

電気二重層コンデンサ

2. 特許請求の範囲

(1) 分極性電極と電解液との界面において形成される電気二重層を利用する電気二重層コンデンサにおいて、石油コークスを原料とする比表面積が $2,000 \sim 3,500 \text{ m}^2/\text{g}$ である活性炭を主成分とする分極性電極と、非水系電解液とを組合わせて使用することを特徴とする電気二重層コンデンサ。

(2) 前記活性炭は、かさ密度が $0.2 \sim 1.0 \text{ g}/\text{ml}$ 、全細孔容積が $0.5 \sim 3.0 \text{ ml}/\text{g}$ である特許請求の範囲第1項記載の電気二重層コンデンサ。

(3) 前記活性炭が、石油コークスと水酸化カリウムとの混合物を $300 \sim 600^\circ\text{C}$ で仮焼した後、 $700 \sim 1200^\circ\text{C}$ で本焼成を行って得られることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の電気二重層コンデンサ。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は電気二重層コンデンサ、詳しくは活性炭を主成分とする分極性電極を用いた電気二重層コンデンサに関するものである。

(従来の技術)

電気二重層コンデンサに用いる分極性電極としては従来、アルミニウムなどの金属の薄板、ネットまたはパンチングメタル、活性炭その他種々のものが使用してきた。

活性炭を用いた例としては、電解液と混合してペースト化して用いる電極が提案されている(特公昭55-41015号公報)。しかしながら、このようなペースト電極に使用された実際上の活性炭の比表面積は、最高 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度であり、この電極を用いたコンデンサは単位体積当たりの容量が不十分であった。

また、炭素質として活性炭繊維を使用した電極も特公昭60-15138号公報などに開示されている。しかしながら、活性炭繊維は空隙率が大

きくて、単位体積当りの容量を大きくしにくいという問題点があった。

この点を改良するために、粉碎された活性炭繊維や特殊なバインダーを使用した電極も提案されている（特開昭61-26207号公報、特開昭61-26208号公報）。しかしながら、この場合にも、依然として活性炭の比表面積は十分大きくないため単位体積当りの容量の改善効果が不十分であり、しかも活性炭繊維の機械的強度が損なわれるという不利な点が加わる。

本発明は、前記の問題点を解決して、単位体積当りの容量が大きく、長期信頼性の高い分極性電極を用いた電気二重層コンデンサを提供することを目的とするものである。

（問題点を解決するための手段）

前記の問題点を解決するため本発明は、分極性電極と電解液との界面において形成される電気二重層を利用する電気二重層コンデンサにおいて、石油コークスを原料とする比表面積が $2,000 \sim 3,500 \text{ m}^2/\text{g}$ である活性炭を主成分とする分極性電

生成させる。

焼成後の活性炭粉末は、残留したカリウム塩などの不純物を水によって洗浄して除去することが望ましい。

前記のような工程を経て、比表面積（BET法） $2,000 \sim 3,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $2,500 \sim 3,400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、かさ密度 $0.2 \sim 1.0 \text{ g}/\text{ml}$ 、好ましくは $0.25 \sim 0.7 \text{ g}/\text{ml}$ 、全細孔容積 $0.5 \sim 3.0 \text{ ml}/\text{g}$ 、好ましくは $0.8 \sim 2.8 \text{ ml}/\text{g}$ の物性を有する活性炭粉末が得られる。

従来市販されている活性炭、あるいは活性炭繊維はその表面積は最高で $1,500 \sim 2,000 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、これを更に賦活して $2,500 \text{ m}^2/\text{g}$ に高めようすると収率が著しく低下し、また $3,000 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を得ることは実際上不可能である。本発明で用いる活性炭原料である石油コークスは賦活時に細孔の成長速度が早く、また比表面積を上げても収率が低下しないという利点を有している。

本発明で用いる電極としては、この活性炭粉末

極と、非水系電解液とを組合わせて使用することを特徴とする電気二重層コンデンサを提供するものである。

本発明による電気二重層コンデンサ用電極に用いる活性炭は、石油コークスもしくは、これと類似の炭素質化合物を出発原料とすることにより、従来にない大きな比表面積と優れた性質を有する。原料のコークスなどは種々のものが使用可能であるが、硫黄分として6重量%以下、金属として 500 ppm 以下、および揮発分として20重量%以下を含有する石油コークスが特に好適に使用できる。

原料コークスは窒素気流中において、好ましくは100メッシュ以下に粉碎され、重量比でこの粉末の2~4倍程度の水酸化カリウムと混合される。これらの操作を窒素気流中で行うのは、水分が混入すると生成した活性炭の特性に悪影響を及ぼすためである。前記のように混合されたコークス粉末を、 $300 \sim 600^\circ\text{C}$ 、好ましくは $400 \sim 500^\circ\text{C}$ で仮焼し、さらに $700 \sim 1200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $800 \sim 900^\circ\text{C}$ で熱分解あるいは本焼成を行って活性炭を

を電解液と混合してペースト化したものを電極として用いることも可能である。しかしながら、単位体積当りの容量と機械的強度のさらに良好な電極としては、ポリテトラフルオロエチレン（以下PTFEと略称する）などの耐化学薬品性の優れた接着剤を用いて活性炭粉末をシート化してなる電極があげられる。このようなシート状電極としては、まず活性炭微粉末に対して好ましくは1~50重量%、さらに好ましくは5~30重量%の好ましくはPTFE分散液を混合し、得られた粘稠な混合物を圧縮、押し出し、もしくは圧延、またはこれらの手段を組合せることによってシート状に成型したものが好適に使用できる。

このシート状成型物は、さらに必要に応じて一軸方向、または二軸方向に延伸処理される。この延伸処理は、 $20 \sim 380^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 200^\circ\text{C}$ において、好ましくは原長の1.1~5.0倍、特に好ましくは1.2~2.0倍になるように公知の方法（たとえば、特開昭59-166541号公報）により行われる。このようにして得られた延伸処

理物は、そのまま使用することもできるが、必要に応じて、さらにロール、プレスなどにより圧延または圧縮処理した後、焼成または半焼成処理して使用する。

本発明の分極性電極は非水系電解液と組合せて使用するが、かかる非水系電解液は特に限定されるものではなく、電気二重層コンデンサ用として使用されうるもののが適宜使用される。このような非水系電解液としては、たとえば過塩素酸、6フッ化リン酸、4フッ化ホウ酸、バーアルキルスルホン酸、またはトリフルオロメタンスルホン酸などのテトラアルキルアンモニウム塩、テトラアルキルホスホニウム塩、アンモニウム塩、またはアミン塩などの溶質を、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ターブチロラクトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、1,2-ジメトキシエタン、スルホラン、ニトロメタンなどの極性有機溶媒に0.3~1.5M/ℓ程度溶解させたものがあげられる。

前述のシート状物をコンデンサの形状に合せて

得た。この活性炭は、比表面積3,000 m²/g、かさ密度0.308 g/m³、全細孔容積 1.0m³/g の物理値を有するものであった。

この活性炭70重量%、カーボンブラック20重量%およびPTFE粉末（粒子径 0.3 μm）10重量%よりなる粉末混合物 100重量部に対して水 200重量部を添加し、V形ブレンダー中で混和した。得られたペースト状混和物をロール成型機を用いて圧延し、厚さ 1.1mm のシートとした。このシートを 300℃に予熱した状態で一軸方向に 1.1倍の倍率で延伸処理して厚さ 0.6mm のシート状電極材料を得た。

このシート状電極材料を使用して、第1図に示すようなコイン型の電気二重層コンデンサのユニットセル（直径20mm、厚さ 2.0mm）を下記の手順で製作した。

前記シート状電極材料を円板状に打ち抜いて分極性電極1（直径15mm、厚さ 0.6mm）とし、分極性電極1と、これと同一の組成、形状を有する分極性電極2とをポリプロピレン繊維不織布よりな

加工・成形した電極間に多孔質のセバレータを挟み、前記のような電解液を含浸または満たしてケース中に密閉することによって本発明による電気二重層コンデンサが得られる。

多孔質セバレータとしては、たとえば、ポリプロピレン繊維不織布、ガラス繊維混抄不織布などが好適に使用できる。また、セバレータの厚味は50~200 μmが適当であり、100~150 μmとするのが特に好適である。

(実施例)

以下、本発明の実施例および比較例を図面に基づいて具体的に説明する。

実施例 1

揮発分 8.2%、金属分 1,200ppm、硫黄分 3.9%を含有する石油コークスを40メッシュに粉碎し、これに重量比で約3倍の水酸化カリウムを加えて窒素雰囲気中において、385℃で1時間仮焼し、さらに840℃で2時間本焼成を行った。得られた活性炭粉末を冷却した後、水で洗浄して乾燥し、最終的に 110℃で真空乾燥して本発明の活性炭を

るセバレータ3を介してステンレス鋼製のキャップ4およびステンレス鋼製の缶5からなる外装容器中に収納する。次に、ユニットセル中に所定の電解液（トリフルオロメタンスルホン酸テトラエチルアンモニウムのプロピレンカーボネート溶液（濃度：1M/ℓ）を注入して分極性電極1、2およびセバレータ3中にこの電解液を充分に含浸させた後、ポリプロピレン製パッキング6を介してキャップ4および缶5の端部をかしめて封口した。

上記のように製作した電気二重層コンデンサユニットセルを 2.8V で 30 分間定電圧充電を行い、その後 1mA 定電流放電し、放電時の端子間電圧が 0V に至るまでの時間を測定し単極単位体積当たり初期容量を算出した。次に同セルを 70℃において、1000 時間 2.8V 連続印加した後の容量を同様にして測定し、初期値と比較して容量劣化率を算出して、その結果を第1表に示した。

実施例 2

揮発分 10%、金属分 1,500ppm、硫黄分 5%を

含有する石油コークスを原料として用いた以外は実施例1と同様の処理を行って、比表面積3,200 m^2/g 、かさ密度0.33 g/ml 、全細孔容積1.1 ml/g の活性炭を得た。この活性炭を用いて実施例1と同様にして分極性電極を製作し、この電極を使用した電気二重層コンデンサについて、実施例1と同様に評価を行い、結果を第1表に示した。

実施例3

粉碎した石油コークスの本焼成を840℃において1時間行った以外は、実施例1と同様の処理を行って比表面積3,200 m^2/g 、かさ密度0.33 g/ml 、全細孔容積1.1 ml/g の活性炭を得た。この活性炭を用いて実施例1と同様の評価を行い、結果を第1表に示した。

実施例4

電解液として4フッ化ホウ酸テトラブチルホスホニウムのプロピレンカーボネート溶液（濃度：1M/L）を用いた以外は実施例1と同様の処理および評価を行い結果を第1表に示した。

比較例1

比表面積が1,500 m^2/g のヤシガラ系活性炭を用いた以外は、実施例1と同様の処理および評価を行って、結果を第1表に示した。

比較例2

比表面積が2,000 m^2/g のフェノール系活性炭繊維を用いた以外は、実施例1と同様の処理および評価を行って結果を第1表に示した。

比較例3

比表面積が2,500 m^2/g のフェノール系活性炭繊維を用いた以外は実施例1と同様の処理および評価を行って結果を第1表に示した。

（本頁、以下余白）

第1表

項目		活性炭の比表面積 (m^2/g)	初期容量 (F/ cm^3)	容量劣化率 (%)
実施例	1	3.000	43.8	3.5
	2	3.200	44.3	3.7
	3	3.200	41.0	2.7
	4	3.000	44.1	3.2
比較例	1	1.500	30.1	28.2
比較例	2	2.000	32.8	30.9
比較例	3	2.500	32.6	36.3

（註）容量劣化率は、2.8V印加、70℃、1000時

間経過後の測定値

（発明の効果）

以上説明したように本発明によれば、石油コークスを原料とする比表面積が2,000～3,500 m^2/g の活性炭を主成分とする分極性電極と非水系電解液とを組合せて使用することによって、単位体積当たりの容量が大きく、長期信頼性が優れた電気二重層コンデンサを得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による電気二重層コンデンサの一実施例を示す部分断面図である。

1. 2 ……分極性電極、

3 ……セバレータ、

4 ……キャップ、

5 ……缶、

6 ……パッキング。

特許出願人 旭硝子株式会社

代理人

梅村繁



名

第 1 図

